

POLISHING PAD COMPRISING POLYURETHANE COMPOSITION**Patent number:** JP2002371121**Publication date:** 2002-12-24**Inventor:** MASUI TAKASHI; ONO KOICHI; OGAWA KAZUYUKI;
SEYANAGI HIROSHI**Applicant:** TOYO BOSEKI;; TOYO TIRE & RUBBER CO**Classification:****- International:** C08G18/66; B24B37/00; H01L21/304**- european:****Application number:** JP20020105459 20020408**Priority number(s):** JP20010110265 20010409; JP20020105459 20020408**Report a data error here****Abstract of JP2002371121**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a polishing pad capable of overcoming the problems of providing bad effects to smoothing processing caused by the change of the hardness (modulus) of the polishing pad by the frictional heat between the polishing pad and an article to be processed at the time of polishing, and capable of stably carrying out the smoothing processing in wide temperature range.

SOLUTION: This polishing pad is made of a polyurethane obtained from an organic polyisocyanate, a polyol and a curing agent, as a main component. The curing agent is 4,4'-methylene-bis(o-chloroaniline), and the polyol is a polytetramethylene glycol having a 500-1,600 number average molecular weight and <1.9 molecular weight distribution (weight average molecular weight/ number average molecular weight).

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-371121

(P2002-371121A)

(43) 公開日 平成14年12月26日 (2002.12.26)

(51) Int. C1.⁷
C 0 8 G 18/66
B 2 4 B 37/00
H 0 1 L 21/304 6 2 2

識別記号

F I
C 0 8 G 18/66
B 2 4 B 37/00
H 0 1 L 21/304 6 2 2 F

スマート (参考)

C 3C058

C 4J034

審査請求 有 請求項の数 1 O L

(全 5 頁)

(21) 出願番号 特願2002-105459 (P2002-105459)
(22) 出願日 平成14年4月8日 (2002.4.8)
(31) 優先権主張番号 特願2001-110265 (P2001-110265)
(32) 優先日 平成13年4月9日 (2001.4.9)
(33) 優先権主張国 日本 (JP)

(71) 出願人 000003160
東洋紡績株式会社
大阪府大阪市北区堂島浜2丁目2番8号
(71) 出願人 000003148
東洋ゴム工業株式会社
大阪府大阪市西区江戸堀1丁目17番18号
(72) 発明者 増井 敬志
滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績
株式会社総合研究所内
(74) 代理人 100092266
弁理士 鈴木 崇生 (外3名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】ポリウレタン組成物からなる研磨パッド

(57) 【要約】

【課題】研磨時の研磨パッドと加工物との間の摩擦熱により、研磨パッドの硬度（弾性率）が変化し、平坦化加工に悪影響を及ぼす等の問題点を克服した、広い温度領域で平坦化加工を安定的に行うことができる研磨パッドを提供する。

【解決手段】有機ポリイソシアネート、ポリオール及び硬化剤からなるポリウレタンを主な構成素材としてなる研磨パッドであって、硬化剤の主成分が4, 4'-メチレンビス(4-クロロアニリン)であり、且つ、ポリオールが、数平均分子量が500～1600であり、且つ、分子量分布（重量平均分子量/数平均分子量）が1.9未満であるポリテトラメチレングリコールを含んでなる研磨パッドとする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 有機ポリイソシアネート、ポリオール及び硬化剤からなるポリウレタンを主な構成素材としてなる研磨パッドであって、前記硬化剤の主成分が4, 4'-メチレンビス(4-クロロアニリン)であり、且つ、前記ポリオールが、数平均分子量が500～1600であり、且つ、分子量分布(重量平均分子量/数平均分子量)が1.9未満であるポリテトラメチレングリコールを含んでなることを特徴とする研磨パッド。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明はレンズ、反射ミラー等の光学材料やシリコンウエハー、ハードディスク用のガラス基板、アルミ基板、及び一般的な金属研磨加工等の高度の表面平坦性を要求される材料の平坦化加工を広い温度領域で安定的に行うことが可能な研磨パッドに関するものである。本発明の研磨パッドは、特にシリコンウエハー並びにその上に酸化物層、金属層等が形成されたデバイスを、さらにこれらの酸化物層や金属層を積層・形成する前に平坦化する工程に使用することも可能である。

【0002】

【従来の技術】 高度の表面平坦性を要求される材料の代表的なものとしては、半導体集積回路(IC、LSI)を製造するシリコンウエハーと呼ばれる単結晶シリコンの円盤があげられる。シリコンウエハーは、IC、LSI等の製造工程において、回路形成に使用する各種薄膜の信頼できる半導体接合を形成するために、各工程において、表面を高精度に平坦に仕上げることが要求される。このような研磨仕上げ工程においては、一般的に研磨パッドはプラテンと呼ばれる回転可能な支持円盤に固定され、半導体ウエハー等の加工物は研磨ヘッドに固定される。そして双方の運動により、プラテンと研磨ヘッドとの間に相対速度を発生させ、研磨操作が実行される。

【0003】 この研磨操作時に、研磨パッドと加工物との間の摩擦により熱が発生し、研磨パッド表面の温度が上昇する。この温度上昇により、研磨パッドの硬度(弾性率)が変わり、高度な表面平坦性を要求される平坦化加工に悪影響を及ぼす。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、研磨時の研磨パッドと加工物との間の摩擦熱により、研磨パッドの硬度(弾性率)が変化し、平坦化加工に悪影響を及ぼすといった従来の問題点を克服した、広い温度領域で平坦化加工を安定的に行うことができる研磨パッドを提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明者等は、上述のような現状に鑑み、鋭意研究を重ねた結果、以下の技術的

手段を用いることで、上記課題を解決できることを見出した。

【0006】 即ち、本発明は、有機ポリイソシアネート、ポリオール及び硬化剤からなるポリウレタンを主な構成素材としてなる研磨パッドであって、前記硬化剤の主成分が4, 4'-メチレンビス(4-クロロアニリン)であり、且つ、前記ポリオールが、数平均分子量が500～1600であり、且つ、分子量分布(重量平均分子量/数平均分子量)が1.9未満であるポリテトラメチレングリコールを含んでなることを特徴とする研磨パッド。

10

【0007】

【発明の実施の形態】 本発明で使用する有機ポリイソシアネートとしては、2, 4-及び/または2, 6-トルエンジイソシアネート、2, 2'-、2, 4'-、及び/または4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、1, 5-ナフタレンジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、m-フェニレンジイソシアネート、p-キシリレンジイソシアネート、m-キシリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、1, 4-シクロヘキサンジイソシアネート、4, 4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、イソホロジイソシアネート等が挙げられる。これらは1種で用いても、2種以上を混合しても差し支えない。

20

【0008】 ポリオールとしては、耐加水分解性、弾性特性、耐摩耗性等の観点より、ポリテトラメチレングリコールを含んでいることが必要である。なお、このポリテトラメチレングリコールは、数平均分子量が500から1600まで、分子量分布(重量平均分子量/数平均分子量)が1.9未満であることを満たす必要がある。

30

【0009】 この数平均分子量は、JIS K 1557に準じて測定した水酸基価から求めた値である。また、分子量分布は、次の測定条件により測定した値である。

【0010】 また、分子量分布は、次の測定条件により測定した値である。

・G P C 装置：LC-10A (島津製作所製)

・試料作製：試料約4mgをテトラヒドロフラン2mlに溶解

40

・カラム：MIX-E 2本 (PL社製)

・カラム温度：40°C

・移動相：テトラヒドロフラン

・流速：0.7ml/分

・注入量：60μl

・検出器：RI (37°C)

・分子量分布：標準PPG (ポリプロピレンポリオール)換算。

50

【0011】 このテトラメチレングリコールの数平均分子量が500未満であると、これを用いて得られるポリ

ウレタンは十分な弾性特性を有さず、脆いポリマーとなり、このポリウレタンから製造される研磨パッドは硬くなりすぎ、研磨対象である加工物の研磨面のスクラッチの原因となり、好ましくない。また、摩耗しやすくなるため、パッド寿命の観点からも好ましくない。

【0012】数平均分子量が1600を超えると、これを用いて得られるポリウレタンから製造される研磨パッドは、軟らかくなり、十分に満足のいく平坦化加工ができないため好ましくない。

【0013】また、ポリテトラメチレングリコールの分子量分布が1.9以上となると、これから得られるポリウレタンの硬度（弾性率）の温度依存性が大きくなり、このポリウレタンから製造される研磨パッドは、温度による硬度（弾性率）の差が大きくなる。上述したように、研磨パッドと加工物との間に摩擦熱が発生することで、研磨時に研磨パッドの温度は変化している。従って、研磨特性に差が生じることになり、好ましくない。

【0014】ポリオールとして、上述したポリテトラメチレングリコール以外に、本発明の研磨パッドの特性を損なわない範囲で、ポリテトラメチレングリコール以外の高分子量ポリオール、例えばエーテル系ポリオール、エステル系ポリオール、カーボネート系ポリオール等を併用しても構わない。

【0015】また、ポリオールとしては、上述した高分子量ポリオールの他に、エチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,3-プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール、1,4-シクロヘキサンジメタノール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1,4-ビス（2-ヒドロキシエトキシ）ベンゼン等の低分子量ポリオールを併用しても構わない。

【0016】硬化剤としては、得られるポリウレタン、ならびにそれから製造される研磨パッドの機械特性、耐摩耗性等の観点から、4,4'-メチレンビス（オクロロアニリン）を主成分としてなることが必要である。

【0017】ただし、硬化剤として、本発明の研磨パッドの特性を損なわない範囲で、4,4'-メチレンビス（オクロロアニリン）以外に、2,6-ジクロロ-p-フェニレンジアミン、4,4'-メチレンビス（2,3-ジクロロアニリン）等のポリアミン類、或いは、上述した低分子量ポリオールを併用しても構わない。

【0018】本発明における有機ポリイソシアネート、ポリオール、硬化剤の比は、各々の分子量やこれらから製造される研磨パッドの所望物性などにより種々変え得る。所望する研磨特性を有する研磨パッドを得るために、ポリオールと硬化剤の合計官能基（水酸基+アミノ基）数に対する有機ポリイソシアネートのイソシアネート基数は0.95-1.15の範囲が望ましく、好ましくは、0.99-1.10であることがより望ましい。

【0019】また、ポリオール中の、高分子量成分と低分子量成分の比は、これらから製造される研磨パッドに要求される特性により決められる。

【0020】本発明のポリウレタンは、溶融法、溶液法など公知のウレタン化技術を応用して製造することができるが、コスト、作業環境などを考慮した場合、溶融法で製造することが好ましい。

【0021】本発明のポリウレタンの重合手順としては、プレポリマー法、ワンショット法のどちらでも可能であるが、事前に有機ポリイソシアネートとポリオールからイソシアネート末端プレポリマーを合成しておき、これに硬化剤を反応させるプレポリマー法が、一般的である。

【0022】なお、本発明において、ポリウレタン組成物に対して、必要に応じて、酸化防止剤等の安定剤、滑剤、顔料、充填剤、帯電防止剤、その他の添加剤を加えても差し支えない。

【0023】本発明の研磨パッドの形態としては、特許第3013105に見られるような加圧ガスを内包した高分子微小エレメントが含浸されたポリウレタンマトリックスからなるものであっても構わないし、特開平11-322878に見られるようなポリスチレン系ビーズを分散させた微発泡ポリウレタンからなるものでも構わない。また、特開2000-178374に見られるような微細気泡ポリウレタン発泡体からなるものでも構わない。

【0024】

【実施例】以下、本発明を実施例を挙げて説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【0025】（実施例1）容器にトルエンジイソシアネート（2,4-体/2,6-体=80/20の混合物）14790重量部、4,4'-ジシクロヘキシルメタノンジイソシアネート3930重量部、数平均分子量が100.6で分子量分布が1.7のポリテトラメチレングリコール25150重量部、ジエチレングリコール2756重量部を入れ、80℃で120分間、加熱攪拌し、イソシアネート等量2.10meq/gのプレポリマーを得た。このプレポリマーに、エクスパンセル551DE（塩化ビニリデンとアクリロニトリルの共重合体からなる微小中空体；日本フィライト社製）1480重量部を混合し、減圧脱泡した。このプレポリマー混合物を80℃に調整しておき、攪拌しながら、予め120℃で溶融させておいた4,4'-メチレンビス（オクロロアニリン）12816重量部を添加した。約1分間攪拌した後、パン型のオープンモールドへ混合液を入れ、オープンにて110℃で、6時間ポストキュアを行い、発泡ポリウレタンブロックを作製した。

【0026】ポリテトラメチレングリコール等のポリオールの分子量のGPCによる測定は、上述のGPC装置島津製作所製LC-10Aを使用した測定方法により行

った。なお、ポリウレタン研磨パッドを構成するポリオール成分の分析は、ポリウレタンを分解して行う。分析手順は以下のとおりである。a) ポリウレタン研磨パッドサンプル1gをP T F E容器に採取し、ピリジン7.0ml、水0.5mlを加え、容器全体をステンレス製オートクレーブに入れて160℃にて8時間加熱して分解する。b) 分解液をジクロロメタン/2N-HCl(混合比1/1)にて抽出する。ジクロロメタン層にポリオールが抽出されるので、これを分取する。c) ジクロロメタン層から溶剤を留去し、得られたポリオールを上述の方法にてG P C測定を行う。

【0027】ポリオール成分の同定は、公知の分析方法で行うことができる。例えば上記の分解にて得られたポリオールのIRスペクトルを測定する方法、G C-M S法により分析する方法が例示される。またポリウレタン研磨パッドの熱分解G C-M S法によっても分析可能である。

【0028】次にこの発泡ポリウレタンブロックを約50℃に加熱しながら、スライサー(アミテック社製V GW-125)にて厚さ1.27mmにスライスし、研磨シートを得た。このシートから5mm幅の短冊を切り出し、弾性率を測定した。

【0029】弾性率の測定方法は、動的粘弾性測定装置Rheogel-E4000(ユービーエム社製)で引っ張り試験用治具を用い、正弦波振動を加え、周波数1Hzで測定した。温度依存性モードで、-20℃から80℃まで測定し、20℃、40℃、60℃での貯蔵弾性率を各温度での弾性率とした。

【0030】得られた研磨シートの20℃、40℃、60℃の弾性率は、それぞれ404MPa、299MPa、190MPaであった。

【0031】得られた研磨シートに両面テープ(積水化学工業製ダブルタックテープ#5673 FW)を貼り合わせ、研磨パッドを完成させた。得られた研磨パッドを、CMP研磨装置(岡本工作機械社製SPP-600S)にて酸化膜の堆積したシリコンウエハを用いて研*

研磨シート及び、研磨パッドの特性

	弾性率(MPa)			平均研磨速度 (Å/分)	面内均一性 (%)
	20℃	40℃	60℃		
実施例1	404	299	190	1350	7
実施例2	390	308	205	1450	5
比較例1	410	271	160	1100	11

【発明の効果】本発明により得られた研磨パッドは、平均研磨速度が大きく、面内均一性も優れており、安定し

*磨特性を評価した。このときスラリーとしては、pH11に調整されたシリカスラリー(フジミインコーポレーテッド社製RD97001)を150g/分の流量で流しながら、研磨荷重350g/cm²、研磨パッド回転数35rpm、ウエハ回転数33rpmにて、研磨実験を行った。

【0032】研磨特性としては、平均研磨速度と面内均一性を評価した。6インチシリコンウエハに熱酸化膜が1μm堆積したもの用い、0.5μm研磨した時の平均研磨速度を求めた。

【0033】また、このときにウエハの面内膜厚28点を測定し、式(数1)により、面内均一性を求めた。面内均一性は値が小さい程、均一性が優れていると言える。

【0034】

【数1】面内均一性(%) = { (最大膜厚-最小膜厚) / (2 × 平均膜厚) } × 100

得られた研磨パッドの平均研磨速度は、1350Å/分で、面内均一性は7%であった。

【0035】(実施例2)ポリテトラメチレングリコールとして、数平均分子量が990で分子量分布が1.5のものを24750重量部用いた以外は、実施例1と同様に研磨シート及び、研磨パッドを作製した。

【0036】得られた研磨シート及び、研磨パッドより、測定した弾性率、平均研磨速度、面内均一性を表1に記す。

【0037】(比較例1)ポリテトラメチレングリコールとして、数平均分子量が1018で分子量分布が2.0のものを25450重量部用いた以外は、実施例1と同様に研磨シート及び、研磨パッドを作製した。

【0038】得られた研磨シート及び、研磨パッドより、測定した弾性率、平均研磨速度、面内均一性を表1に記す。

【0039】

【表1】

た平坦化加工を行うことが可能である。これは、各温度での弾性率からも分かるように、弾性率の温度依存性が

小さく、このため、研磨時の研磨パッドと加工物との間の摩擦熱による研磨パッドの硬度（弾性率）変化が小さく抑えられることによると考えられる。

フロントページの続き

(72) 発明者 小野 浩一

滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡
績株式会社総合研究所内

(72) 発明者 小川 一幸

大阪府大阪市西区江戸堀1丁目17番18号
東洋ゴム工業株式会社内

(72) 発明者 濑柳 博

大阪府大阪市西区江戸堀1丁目17番18号
東洋ゴム工業株式会社内

Fターム(参考) 3C058 AA07 AA09 CB01 DA17

4J034 BA08 CA04 CA15 CB03 CB07
CC03 CC08 CC12 CC23 CC26
CC45 CC52 CC61 CC62 CC67
CD04 CD13 DA01 DB03 DB04
DB07 DF01 DF02 DG00 DG06
HA01 HA02 HA07 HC03 HC12
HC13 HC17 HC22 HC46 HC52
HC61 HC64 HC67 HC71 HC73
QA05 QA07 RA19